

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

T. Miyazaki
2/13/04
Q79882
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 4 7 5 5 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 7 5 5 2]

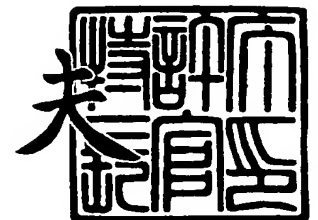
出 願 人
Applicant(s): N E C エレクトロニクス株式会社
東京磁気印刷株式会社



2 0 0 4 年 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 74120032

【提出日】 平成15年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 N E C エレ
クトロニクス株式会社内

【氏名】 土屋 泰章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 N E C エレ
クトロニクス株式会社内

【氏名】 泰地 稔二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

【氏名】 板倉 哲之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

【氏名】 櫻井 伸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

【氏名】 青柳 健一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

【氏名】 伊藤 友行

【特許出願人】

【識別番号】 302062931
【氏名又は名称】 N E C エレクトロニクス株式会社
【代表者】 戸坂 馨

【特許出願人】

【識別番号】 390027443
【氏名又は名称】 東京磁気印刷株式会社
【代表者】 池澤 秀幸

【代理人】

【識別番号】 100088328
【弁理士】
【氏名又は名称】 金田 暢之
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0216444

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学的機械的研磨用スラリー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 研磨砥粒、酸化剤として硝酸アンモニウム、銅系金属膜の研磨促進剤として 1, 2, 4-トリアゾール、及び水を含み、pH が 3 ～ 4 の範囲内にある化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 2】 1, 2, 4-トリアゾールの濃度が 0.05 ～ 5 質量% の範囲内にある請求項 1 に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 3】 硝酸アンモニウムの濃度が 0.1 ～ 5 質量% の範囲内にある請求項 1 又は 2 に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 4】 硝酸アンモニウムに対する 1, 2, 4-トリアゾールの質量比率（1, 2, 4-トリアゾール濃度／硝酸アンモニウム濃度）が、0.01 ～ 5 の範囲内にある請求項 1、2 又は 3 に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 5】 硝酸アンモニウム濃度と 1, 2, 4-トリアゾール濃度の合計が 5 質量% 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 6】 前記研磨砥粒としてシリカを含有し、該シリカの含有量が 0.1 ～ 10 質量% の範囲内にある請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 7】 タンタル膜の研磨速度に対する銅膜の研磨速度の比（Cu 研磨速度／Ta 研磨速度）が 1/3 ～ 1/1 にある請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造に用いられる化学的機械的研磨用スラリーに関し、より詳しくは、バリア金属膜材料としてタンタル系金属を用いた埋め込み銅系金属配線の形成に好適な化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術】

銅は、電気抵抗が低く、またエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションに対する耐性が高いため、微細化・高密度化が加速する U L S I 等の半導体集積回路の形成において、高性能で高信頼性の配線を形成できる電氣的接合材料として有用である。

【0 0 0 3】

銅配線の形成は、銅がドライエッチング法による加工が困難であるため、いわゆるダマシン法により行われ、例えば以下のようにして配線等の電氣的接続部の形成が行われる。

【0 0 0 4】

まず、シリコン基板上に形成された絶縁膜に溝や接合孔等の凹部を形成する。次いで、この凹部内を含む表面にバリア金属膜を形成した後、この凹部を埋め込むようにメッキ法により銅膜を形成する。次に、化学的機械的研磨(以下「CMP」という)法により、凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化する。その結果、凹部にバリア金属膜を介して銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクト等の電氣的接合部が形成される。

【0 0 0 5】

一般に、埋め込み型の電氣的接合部の形成においては、絶縁膜への銅系金属の拡散防止や銅系金属と基盤(絶縁膜)との密着性を改善するために、上記のようにバリア金属膜が形成される。銅系金属膜に対するバリア金属膜としては、T a や T a N 等のタンタル系金属が好適に用いられる。

【0 0 0 6】

このようなタンタル系金属膜を介して形成された銅系金属膜を研磨する際は、銅系金属膜とタンタル系金属膜、さらには絶縁膜との研磨速度の違いを考慮した研磨を行う必要がある。

【0 0 0 7】

銅系金属膜は、絶縁膜の凹部を埋め込む必要から厚く形成される。通常、この厚い銅系金属膜を効率よく研磨・除去するために、この銅系金属膜に対して高速研磨が可能な研磨スラリーが用いられる。しかし、このような研磨スラリーは、

タンタル系金属膜に対して用いると一般に研磨速度が低くなる。そのため、タンタル系金属膜を十分に研磨・除去しようとする、凹部内の銅系金属膜まで過度に除去されディッシングが発生する。

【0008】

そこで、このようなディッシングの発生を抑えるため、主に埋め込み用の厚い銅系金属膜を研磨・除去する第1研磨工程と、主にタンタル系金属膜を研磨・除去する第2研磨工程とを行う2段研磨方法が提案されている。

【0009】

第1研磨工程では、厚い埋め込み用銅系金属膜を効率よく研磨・除去することと、第1研磨終了後においてディッシングが抑制されていることが要求される。第2研磨工程では、第1研磨工程後に残存する若干の埋め込み用銅系金属膜とともにタンタル系金属膜を効率よく研磨し、絶縁膜をストッパとして研磨面を平坦化することが要求される。

【0010】

このような2段研磨方法において、タンタル系金属膜を主に研磨・除去する第2研磨工程では、銅系金属膜に比較してタンタル系金属膜の硬度が高いため、一般に化学的作用より機械的作用の大きいCMP用スラリーが用いられる。しかしながら、十分な研磨速度を得るために機械的研磨作用を大きくし過ぎると、絶縁膜を過度に研磨したり、研磨面が粗くなったりして良好な電氣的接合部の形成が困難になる。また、絶縁膜の過度の研磨を抑制するにはpHが酸性側に調整された研磨スラリーを用いることが有効であるが、化学的研磨作用が増大して埋め込み用の銅系金属膜の研磨速度が増大するため、銅膜とタンタル系金属膜の研磨速度差が大きくなり、ディッシングやエロージョンが発生する。

【0011】

CMP用スラリーは、一般に研磨砥粒、酸化剤、保護膜形成剤、酸および水を含有するものが知られており、上記課題を解決するため種々の考案がなされている。

【0012】

特許文献1（特開平8-83780号公報）には、研磨用スラリーに保護膜形

成剤としてベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含むさせ、銅膜の表面に保護膜を形成させることで、過酸化水素などの酸化剤による銅のイオン化を防ぎ、CMP工程におけるディッシングを防止することが記載されている。また、特許文献2（特開平11-238709号公報）にも同様にベンゾトリアゾールや1, 2, 4-トリアゾールなどのトリアゾール化合物によるディッシング防止効果についての記載がある。しかしながら、これらの保護膜形成剤を含む従来の研磨スラリーでは、保護膜形成剤による銅膜の被覆量には限界があり、銅膜の研磨抑制にも制限があった。特に、銅が酸化され易い強酸性領域では銅膜の研磨抑制は困難であった。

【0013】

また、特許文献3（特開2001-85372号公報）には、酸化剤、保護膜形成剤、酸及び水を含むするpHが3以下の研磨液を用い、酸化剤濃度を変量することで銅膜あるいは銅合金膜とバリア金属膜との研磨速度比を調整する方法が記載されている。一般に、銅系金属膜の研磨速度は、酸化剤濃度が高くなるにつれて大きくなるが、銅系金属膜が酸化され易い酸性領域では、混合する酸化剤の濃度には十分な注意が必要であった。すなわち、研磨スラリー中の酸化剤が所定量よりわずかでも多すぎると銅系金属膜が過剰に研磨されるため、酸化剤の濃度を正確に調整しないと所望の研磨速度が得られない。研磨スラリー用の一般的な酸化剤として知られる過酸化水素は経時的に劣化しやすく、薬液調合機等を用いて使用直前に研磨スラリーへ添加・混合することが行われている。しかし、このような処理において、特に所定の酸化剤濃度が低い場合は、酸化剤濃度を再現良く正確に調整することは困難であった。

【0014】

また、特許文献4（特開2001-89747号公報）にはpHが3～6の範囲内であり、且つ酸化剤を含まない研磨組成物を用いて、銅膜に対する研磨速度を低くする方法が記載されている。しかしながら、酸化剤を全く含まない場合には、銅が酸化しやすい強酸性領域であっても銅膜の研磨速度は極めて低く、除去すべき銅膜を完全に除去できない。また、銅膜の研磨速度を過酸化水素の添加量で制御・設定する方法も記載されているが、前述したように、銅が酸化しやすい

強酸性領域では、過酸化水素の添加量で銅膜の研磨速度を所望の速度に調整することは容易ではない。

【0 0 1 5】

【特許文献 1】

特開平 8 - 8 3 7 8 0 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 2 3 8 7 0 9 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 8 5 3 7 2 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 8 9 7 4 7 号公報

【0 0 1 6】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来技術では、銅が酸化しやすい強酸性領域において銅系金属膜の研磨速度を所望の範囲内に調整し、銅系金属膜の過剰な研磨を抑制することは困難であった。

【0 0 1 7】

そこで本発明の目的は、バリア金属膜用のタンタル系金属膜を十分な研磨速度で研磨・除去できるとともに、埋め込み配線用の銅系金属膜の過度な研磨が抑えられ、ディッシングの発生を軽減できる化学的機械的研磨スラリーを提供することにある。

【0 0 1 8】

【課題を解決するための手段】

本発明は、研磨砥粒、酸化剤として硝酸アンモニウム、銅系金属膜の研磨促進剤として 1, 2, 4 - トリアゾール、及び水を含み、p H が 3 ~ 4 の範囲内にある化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0 0 1 9】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0020】

本発明における研磨砥粒としては、 α -アルミナ、 θ -アルミナ、 γ -アルミナ、ヒュームドアルミナ等のアルミナ、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等のシリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア等の金属酸化物研磨砥粒からなる群より選ばれる1種または2種以上の混合物を用いることができる。中でも、銅系金属膜の過度の研磨や研磨面のスクラッチの抑制、スラリーの分散安定性の点から、コロイダルシリカやヒュームドシリカ等のシリカ研磨材が好ましく、特にコロイダルシリカが好ましい。シリカ研磨材の平均粒子径（二次粒子を含む場合は二次粒子を一粒とした平均粒子径）は、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、光散乱回折法による測定値で、10 nm以上が好ましく、20 nm以上がより好ましく、一方、100 nm以下が好ましく、80 nm以下がより好ましい。

【0021】

本発明における研磨砥粒のCMP用スラリー中の含有量は、CMP用スラリー全体に対して0.1～10質量%の範囲内で、研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定することができる。特に、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さの点から0.5質量%以上が好ましく、5質量%以下が好ましい。

【0022】

本発明のCMP用スラリーは、銅系金属膜の研磨促進剤として1, 2, 4-トリアゾールを含有する。1, 2, 4-トリアゾールは、錯形成剤として機能し、後述のpH範囲内で銅イオンと錯体を形成し、銅のイオン化を促進する。また、1, 2, 4-トリアゾールを後述の硝酸アンモニウムと併用することで、銅系金属膜の研磨速度を好適な速度に調整できる。

【0023】

本発明における1, 2, 4-トリアゾールの含有量は、CMP用スラリー全体に対して0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、一方、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。1, 2, 4-トリアゾール含有量が少なすぎると、銅系金属膜の研磨速度が低くなりすぎ除去すべき銅系金属膜を十分に除去できなくなる。また、1, 2, 4-トリアゾールの含

有量が多すぎると、分散安定性が低下する。

【0024】

本発明のCMP用スラリーは、酸化剤として硝酸アンモニウムを含有する。硝酸アンモニウムは、銅が酸化され易いpH領域で、銅系金属膜を適度に酸化してイオン化する機能をもつ。さらに、前述の1, 2, 4-トリアゾールと併用することにより、銅イオン、硝酸イオンおよび1, 2, 4-トリアゾールから成る錯体が形成され、銅のイオン化が促進される。硝酸アンモニウム濃度と1, 2, 4-トリアゾール濃度を調整することで銅系金属膜の研磨速度を好適な範囲内に調整できる。

【0025】

本発明のCMP用スラリーにおいて、硝酸アンモニウムに対する1, 2, 4-トリアゾールの質量比率（1, 2, 4-トリアゾール濃度／硝酸アンモニウム濃度）は、銅の過剰の研磨によるディッシングやエロージョンの発生防止の点から、5以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。また、この質量比率は、硝酸アンモニウムと1, 2, 4-トリアゾールとの併用効果を十分に発現させる点から、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましい。

【0026】

また、硝酸アンモニウムを酸化剤として使用すると以下のような利点がある。過酸化水素等の経時的に機能が低下しやすい酸化剤を使用する場合には、薬液調合機等を用いて使用直前に酸化剤をCMP用スラリーに添加・混合するのが一般的である。このような処理においては、CMP用スラリーに加える酸化剤の所定濃度が低いほど、酸化剤濃度を再現良く正確に調整することが困難である。これに対して、本発明における硝酸アンモニウムはCMP用スラリー中で長期にわたって安定であるため、使用直前に酸化剤を混合させる必要が無く、予めスラリー中に含有させておくことで、銅系金属膜の所望の研磨速度を容易に且つ再現性良く達成できる。

【0027】

本発明における硝酸アンモニウムの含有量は0.1質量%以上が好ましく、0

． 3 質量%以上がより好ましく、一方、5 質量%以下が好ましく、3 質量%以下がより好ましい。硝酸アンモニウムの含有量が少なすぎると、銅系金属膜の研磨速度が低くなりすぎ除去すべき銅系金属膜を十分に除去できなくなる。また、硝酸アンモニウムの含有量が多すぎると、分散安定性が低下する。

【0028】

本発明のCMP用スラリーにおいて、硝酸アンモニウム濃度と1, 2, 4-トリアゾール濃度の合計は、分散安定性の点から、5 質量%以下が好ましく、4 質量%以下がより好ましく、3 質量%以下がさらに好ましい。

【0029】

本発明のCMP用スラリーのpHは3～4の範囲にあることが好ましい。従来のCMP用スラリーにおいて、1, 2, 4-トリアゾールは銅系金属膜表面に生成する酸化膜に化学吸着する機能を有し、保護膜形成剤として知られていた。しかしながら、このpH範囲内では、1, 2, 4-トリアゾールを硝酸アンモニウムと併用することにより、銅のイオン化を促進する機能を発現させ、銅系金属膜の研磨を促進させることができる。このようなスラリーを用いたCMPにおいて、硝酸アンモニウムは銅系金属膜を適度にイオン化し、1, 2, 4-トリアゾールは、銅イオン及び硝酸イオンと錯体を形成して銅のイオン化を促進すると考えられる。

【0030】

CMP用スラリーのpHが高すぎると、銅系金属膜表面には酸化層が生成しやすくなり、1, 2, 4-トリアゾールは酸化層に保護膜を形成するため、銅系金属膜の研磨速度が抑制される。一方、CMP用スラリーのpHが低すぎる場合は、pH調整に要する酸の量が増すため、1, 2, 4-トリアゾールとpH調整に用いた酸から成る塩の濃度が増す。その結果、1, 2, 4-トリアゾールの銅に対する錯形成能力が弱められ、銅系金属膜の研磨速度が低くなる。さらに、研磨砥粒にシリカ研磨剤を用いた場合には、pH3～4の範囲を大きく超えると、シリカ研磨剤の分散安定性が低下する。

【0031】

CMP用スラリーのpH調整は、公知の方法で酸やアルカリを用いて行うこと

ができる。pH調整に使用される酸としては、硝酸や硫酸等の無機酸、ギ酸やシュウ酸等の有機酸、あるいはそれらの塩を挙げることができる。pH調整に使用されるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。

【0032】

本発明のCMP用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに使用されている分散剤や緩衝剤、粘度調整剤など種々の添加剤を含有させても良い。

【0033】

本発明のCMP用スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒の水系研磨スラリーの製造方法が適用できる。例えば、水系溶媒に研磨材を適量混合し、必要に応じて分散剤を適量混合し、分散処理を行う。この分散工程では、必要により、例えば超音波分散機、ビーズミル分散機などを用いることができる。その他の成分は、適宜、分散処理前あるいは後に添加・混合することができる。

【0034】

本発明のCMP用スラリーを用いたCMPは、例えば次のようにして行うことができる。絶縁膜が形成され、その絶縁膜に所定のパターン形状を持つ凹部が形成され、その上にタンタル系金属膜及び銅系金属膜が積層された基板を用意する。この基板をスピンドル等のウェハキャリアに設置する。この基板の金属膜研磨面を、回転プレート等の定盤上に貼り付けられた研磨パッドに所定の圧力をかけて接触させ、基板と研磨パッドの間に研磨スラリーを供給しながら、ウェハと研磨パッドを相対的に動かして(例えば両方を回転させて)研磨する。研磨スラリーの供給は、別途に設けた供給管から研磨パッド上に供給してもよいし、定盤側から研磨パッド表面へ供給してもよい。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行ってもよい。

【0035】

以上に説明した本発明のCMP用スラリーは、基板上に設けられた絶縁膜に溝

や接合孔等の凹部が形成され、この凹部を埋め込むようにバリア金属膜を介して全面に形成された銅系金属膜を、CMP法により研磨して、埋め込み配線やビアプラグ、コンタクト等の電氣的接合部を形成する研磨処理に効果的に用いることができる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜、SiOF膜、HSQ膜、SiOC膜、MSQ膜、ポリイミド膜、パリレン膜(ポリパラキシレン膜)、テフロン膜、アモルファスカーボン膜が挙げられる。銅系金属膜、すなわち銅膜または銅を主成分とする銅合金膜に対して好適なバリア金属膜としては、タンタルやタンタル窒化物、タンタル窒化シリコン等のタンタル系金属膜を挙げることができる。

【0036】

本発明のCMP用スラリーは、上記研磨処理において、タンタル系金属膜が研磨され始める時点から最終的に凹部以外のタンタル系金属膜を研磨・除去して電氣的接合部を形成するまでの段階に効果的に用いることができる。前述の2段研磨法においては第2研磨工程に好適に用いることができる。

【0037】

本発明のCMP用スラリーは、銅系金属膜の研磨速度が、好ましくは20nm/分以上、より好ましくは30nm/分以上、一方、好ましくは100nm/分以下、より好ましくは90nm/分以下、特に好ましくは80nm/分以下となるように組成比を調整することが好ましい。銅系金属膜の研磨速度が低すぎると、除去すべき銅系金属膜が残留しやすくなり、またスループットも低下し、逆に、銅系金属膜の研磨速度が高すぎると、過度な研磨によりディッシングやエロージョンが発生しやすくなる。また、本発明のCMP用スラリーは、タンタル系金属膜の研磨速度が、好ましくは40nm/分以上、より好ましくは60nm/分以上、一方、好ましくは200nm/分以下、より好ましくは150nm/分以下となるように組成比を調整することが望ましい。タンタル系金属膜の研磨速度が低すぎると、除去すべきタンタル系金属膜が残留しやすくなり、またスループットも低下し、逆に、銅系金属膜の研磨速度が高すぎると、絶縁膜が過度に研磨されたり研磨面が荒れ易くなる。

【0038】

さらに、銅系金属膜の研磨速度とタンタル系金属膜の研磨速度との比(Cu/Ta 研磨速度比)については、銅系金属膜を十分に研磨・除去しながらも、その過剰な研磨を抑制し、ディッシングおよびエロージョンを低減するという観点から $1/3$ 以上 $1/1$ 以下が好ましい。例えば、銅膜の研磨速度が $20 \sim 100 \text{ nm/分}$ であり、タンタル膜の研磨速度に対する銅膜の研磨速度の比 (Cu 研磨速度/ Ta 研磨速度) が $1/3 \sim 1/1$ となるように調製されたスラリーを用いて CMP を行うことにより、良好な埋め込み銅配線を形成することができる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0040】

(CMP 条件)

CMP は、スピードファム社製の研磨機 SH-24 を使用して行った。研磨機の定盤には、直径 61 cm の研磨パッド(ロデール・ニッタ社製 IC1400) を貼り付けて使用した。研磨条件は、研磨パッドの接触圧力: 27.6 kPa 、研磨パッドの研磨面積 1820 cm^2 、定盤回転数: 80 rpm 、キャリア回転数: 80 rpm 、スラリー研磨液供給量: 100 ml/分 とした。

【0041】

被研磨基板としては、Si 基板上にスパッタリング法により銅膜またはタンタル膜を堆積したものをを用いた。

【0042】

(研磨速度の測定)

研磨速度は、以下のように研磨前後の表面抵抗率から算出した。ウェハ上に一定間隔に並んだ 4 本の針状電極を直線状に置き、外側の 2 探針間に一定電流を流し、内側の 2 探針間に生じる電位差を測定して抵抗(R')を求め、さらに補正係数 RCF (Resistivity Correction Factor) を乗じて表面抵抗率(ρ_s')を求める。また、厚みが $T (\text{nm})$ と既知であるウェハ膜の表面抵抗率(ρ_s)を求める。ここで、表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が ρ_s' の時の厚みを d とすると、

$$d \text{ (nm)} = (\rho_s \times T) / \rho_s'$$

が成り立ち、これより厚み d を算出することができ、研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、表面抵抗機(三菱化学社製、四探針抵抗測定器、L o r e s t a - G P)を用いた。

【0043】

(CMPスラリーの調製)

表1～4に示したとおり、実施例および比較例として、コロイダルシリカ(多摩化学工業社製TOSLシリーズ、一次粒径約70nm)3質量%、1, 2, 4-トリアゾール(ACROS社製)、硝酸アンモニウム(関東化学社製)を含有するスラリーを調製した。また、比較例として、1, 2, 4-トリアゾールに代えてベンゾトリアゾール(関東化学社製)又はグリシン(関東化学社製)を含有するスラリー、硝酸アンモニウムに代えて過酸化水素を含むCMP用スラリーをそれぞれ調製した。スラリー中の過酸化水素は、30質量%過酸化水素水(関東化学社製)を添加・混合して含有させた。以上のように調製したCMP用スラリーを用いて上記条件にてCMPを行った。

【0044】

(実施例1～3、比較例1～8)

表1に示した実施例1～3および比較例1～2の結果から明らかなように、1, 2, 4-トリアゾール及び硝酸アンモニウムを含有するCMP用スラリーはpH3～4の範囲で銅の研磨速度が高くなり、pH3～4の範囲を外れると、銅の研磨速度は実用的な速度に達しなかった。

【0045】

表1に示した比較例3～8から明らかなように、1, 2, 4-トリアゾールに代えてベンゾトリアゾールあるいはグリシンを含有する場合は、pH2.5～5の範囲で銅の研磨速度はほぼ一定の速度を示し、実用的な速度に達しなかった。

【0046】

以上の結果から、pHが3～4の範囲にあり1, 2, 4-トリアゾールを含有する実施例1～3に示すCMP用スラリーを用いて研磨した場合、好適な銅膜の研磨速度が得られることがわかる。

【0047】

(実施例 1, 4～6、比較例 9)

表 2 に示した実施例 1, 4～6 から明らかなように、1, 2, 4-トリアゾール濃度が増すにつれて銅の研磨速度は高くなった。一方、比較例 9 に示すように 1, 2, 4-トリアゾールを CMP 用スラリーに含有しない場合には、好適な銅膜の研磨速度を得ることはできなかった。

【0048】

この結果から、硝酸アンモニウムを含有していても 1, 2, 4-トリアゾールを含有していなければ好適な銅の研磨速度が得られないこと、及び 1, 2, 4-トリアゾール濃度により銅の研磨速度を調整できることがわかる。

【0049】

(実施例 1, 7～9、比較例 10)

表 3 に示した実施例 1, 7～9 から明らかなように、硝酸アンモニウム濃度が増すにつれて銅の研磨速度は高くなった。一方、比較例 10 に示すように硝酸アンモニウムを CMP 用スラリーに含有しない場合には、好適な銅膜の研磨速度を得ることはできなかった。

【0050】

この結果から、1, 2, 4-トリアゾールを含有していても硝酸アンモニウムを含有していなければ好適な銅の研磨速度が得られないこと、及び硝酸アンモニウム濃度により銅の研磨速度を調整できることがわかる。

【0051】

(実施例 10、比較例 11～12)

表 4 から明らかなように、実施例 10 では酸化剤（硝酸アンモニウム）の濃度が 1 質量%において好適な研磨速度比が得られるが、酸化剤として過酸化水素を用いた場合（比較例 11～12）は酸化剤濃度を 0.05 質量%にまで低減しても好適な研磨速度比を得ることができない。この結果から本発明によれば、所望の研磨速度比を達成できるとともに、所定の酸化剤濃度に容易に調整可能な CMP 用スラリーが得られることがわかる。

【0052】

【表 1】

	研磨剤 (質量%)	酸化剤 (質量%)	錯形成剤 (質量%)	pH	Cu研磨速度 (nm/分)
実施例 1	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	1,2,4-トリアノール (0.5)	3.5	48
実施例 2	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	1,2,4-トリアノール (0.5)	3	42
実施例 3	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	1,2,4-トリアノール (0.5)	4	35
比較例 1	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	1,2,4-トリアノール (0.5)	2.5	10
比較例 2	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	1,2,4-トリアノール (0.5)	5	14
比較例 3	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	ベンゾトリアノール (0.5)	3.5	9
比較例 4	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	ベンゾトリアノール (0.5)	2.5	10
比較例 5	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	ベンゾトリアノール (0.5)	5	5
比較例 6	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	グリシン (0.5)	3.5	14
比較例 7	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	グリシン (0.5)	2.5	11
比較例 8	コイダルシカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	グリシン (0.5)	5	9

【0053】

【表 2】

	コイダルシカ (質量%)	硝酸アンモニウム (質量%)	1,2,4-トリアノール (質量%)	pH	Cu研磨速度 (nm/分)
実施例4	3	1.0	0.1	3.5	24
実施例1	3	1.0	0.5	3.5	48
実施例5	3	1.0	1.0	3.5	59
実施例6	3	1.0	2.0	3.5	89
比較例9	3	1.0	なし	3.5	14

【0054】

【表 3】

	コイダルシカ (質量%)	硝酸アンモニウム (質量%)	1,2,4-トリアノール (質量%)	pH	Cu研磨速度 (nm/分)
実施例7	3	0.1	0.5	3.5	21
実施例8	3	0.5	0.5	3.5	45
実施例1	3	1.0	0.5	3.5	48
実施例9	3	2.0	0.5	3.5	57
比較例10	3	なし	0.5	3.5	9

【0055】

【表 4】

	研磨剤 (質量%)	酸化剤 (質量%)	錯形成剤 (質量%)	pH	Cu研磨速度 (nm/分)	Ta研磨速度 (nm/分)	Cu/Ta研磨速度比
実施例 10	コロイダルシリカ (3)	硝酸アンモニウム (1.0)	1,2,4-トリアゾール (0.5)	3.5	48	84	0.57
比較例 11	コロイダルシリカ (3)	過酸化水素 (0.2)	1,2,4-トリアゾール (0.5)	3.5	241	79	3.07
比較例 12	コロイダルシリカ (3)	過酸化水素 (0.05)	1,2,4-トリアゾール (0.5)	3.5	99	83	1.19

【0056】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明のCMP用スラリーによれば、銅系金属膜が酸化され易い強酸性領域であっても、銅系金属膜の研磨速度を容易に調整できる。そのため、銅系金属膜とタンタル系金属膜を同時に研磨して銅系金属膜の埋め込み配線を形成する工程において、タンタル系金属膜に対する銅系金属膜の好適な研磨速度比を得ることができ、ディッシングやエロージョンの発生を低減できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バリア金属膜用のタンタル系金属膜を十分な研磨速度で研磨・除去できるとともに、埋め込み配線用の銅系金属膜の過度な研磨が抑えられ、ディッシングの発生を軽減できる化学的機械的研磨スラリーを提供する。

【解決手段】 研磨砥粒、酸化剤として硝酸アンモニウム、銅系金属膜の研磨促進剤として 1, 2, 4 - トリアゾール、及び水を含み、p H が 3 ～ 4 の範囲内にある化学的機械的研磨用スラリー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 2 0 6 2 9 3 1]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 1 月 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地
氏 名	N E C エレクトロニクス株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 0 0 2 7 4 4 3]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 1 1 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	東京磁気印刷株式会社